

ABSTRACT ATTACHED



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 49 185 A 1**

⑤ Int. Cl. 7:
C 08 L 3/02
C 08 J 9/00

⑳ Aktenzeichen: 198 49 185.9
㉔ Anmeldetag: 26. 10. 1998
㉕ Offenlegungstag: 27. 4. 2000

DE 198 49 185 A 1

㉑ **Anmelder:**

Buna Sow Leuna Olefinverbund GmbH, 06258
Schkopau, DE

㉒ **Erfinder:**

Stoye, Hartmut, 06110 Halle, DE; Rapphel, Inno, Dr.,
06120 Halle, DE; Kakuschke, Rolf, Dr., 06246 Bad
Lauchstädt, DE; Wagner, Birgit, Dr., 06217
Merseburg, DE; Mikolajczyk, Lothar, Dr., 06120
Lieskau, DE

⑤⑥ **Entgegenhaltungen:**

WO 97 26 281
CAPUS-Abstract 1996:411282;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von kompostierbaren Stärkeschaumstoffteilen mit erhöhter Feuchtebeständigkeit**

⑤⑦ Zur Herstellung von Schaumstoffteilen aus naiver oder modifizierter Stärke mit einer erhöhten Feuchtebeständigkeit wird ein Stärkeester, vorzugsweise ein Stärkeacetat zugesetzt. Es wurde gefunden, daß durch das Verschäumen einer Mischung aus einer Stärke und einer wäßrigen Stärkeacetat-Suspension, welche aus einem nicht zwischengetrockneten Stärkeacetat hergestellt wurde, unter Einwirkung von Temperatur und Druck ein sehr feuchtebeständiger Stärkeschaumstoff herstellbar ist.

DE 198 49 185 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von kompostierbaren Stärkeschaumstoffteilen mit erhöhter Feuchtebeständigkeit, wobei diese aus einer Mischung von Stärke und Stärkeacetat bestehen.

Die Herstellung von kompostierbaren Formteilen durch Verschäumen von Stärken oder stärkehaltigen Naturprodukten wie Grieß oder Getreidemehl enthaltenden Gemischen ist bekannt (EP 0 546 956, DE 40 39 505, DE 32 06 751, Chinnaswamy et al., Cereal Chem. 65 no. 2, 1988, 138 ff.), wobei zur Verbesserung der Stabilität der Formkörper auch Naturfasern zugefügt werden oder Schichtverbunde mit Papier oder Folien hergestellt werden (DE 42 28 779).

Derart hergestellte Formkörper weisen naturgemäß eine sehr hohe Empfindlichkeit gegenüber Feuchteeinwirkung auf und beginnen praktisch sofort bei Feuchteeinwirkung zu quellen, zu verkleben oder sich aufzulösen, eine insbesondere bei der Verwendung von Stärkeschäumen als Verpackungsmaterialien erhebliche Einschränkung der Anwendungsmöglichkeiten.

Es ist bekannt, die Feuchteempfindlichkeit von Stärkeschäumen durch Zusatz von synthetischen Polymeren wie beispielsweise Polyvinylacetat, Poly(ethylvinylacetat), Polyurethan, Polystyren oder Acrylsäurecopolymeren zu verringern (EP 0 376 201, EP 0 436 689, DE 196 23 464), wobei allerdings die Kompostierung derartiger synthetische Polymere enthaltende Formteile erheblich längere Zeiträume beansprucht und auch eine gleichmäßige Verschäumung durch Wasserdampf mit steigendem Gehalt an synthetischem Polymer immer schwieriger wird.

Das Problem der erheblich verlängerten Kompostierungszeiträume wird in WO 93/20110 durch die Hydrophobierung von Stärken durch Mischen mit Stärkeestern der C₂-C₂₂-Carbonsäuren umgangen, wobei die Substitutionsgrade der Stärkeester zwischen DS = 1,5 bis DS = 2,9 liegen. Äußerst schwierig ist bei dem beschriebenen Verfahren aus der Schmelze die Herstellung gleichmäßig geschäumter Artikel mit akzeptablen Festigkeiten und Dichten. Übliche Schäumungsmittel in den zur Erreichung niedriger Schaumdichten notwendigen Konzentrationen sind ein erheblicher Kostenfaktor und führen bei Stärke-Stärkeester-Mischungen häufig zur Verfärbung. Werden Stärkeester mit mittleren bis hohen Substitutionsgraden mit nativen Stärken oder destrukturierter Stärke gemischt und unter Zusatz von Wasser verschäumt, so expandieren Stärke- und Stärkeesterphase nicht in gleichem Maße und neigen dabei zur Phasentrennung.

So wird denn auch in WO 93/20110 kein konkretes Beispiel zur Verschäumung der Stärke-Stärkeester-Mischungen beschrieben.

Eine ähnliche Hydrophobierungsvariante wird in US 5 554 660 beschrieben. Als Hydrophobierungsmittel wird hier entweder ein Stärkeester mit einem Substitutionsgrad DS = 1,0 bis DS = 1,8 oder ein verestertes Mehl mit einem Substitutionsgrad DS = 0,3 bis DS = 1,1 verwendet, wobei die Ester der C₂- bis C₈-Carbonsäuren beansprucht werden. Die Schwierigkeiten bei der Verschäumung von Mischungen aus nativen Stärken und Stärkeestern mit mittleren bis hohen Substitutionsgraden werden teilweise umgangen, indem dem Stärkeester anstelle nativer Stärken Stärkeether oder Gemische aus Stärkeether mit nativen Stärken zugesetzt werden, wobei der Gehalt an nativer Stärke maximal 30% von der Gesamtmasse beträgt. Eine derartige Verfahrensweise hat den Nachteil, daß Stärkeether teurer sind als native Stärken und diesen gegenüber eine noch größere Empfindlichkeit gegenüber Feuchte aufweisen, so daß die in US 5 554 660 beschriebenen wasserunempfindlichen

Stärkeschäume bis zu 75% Stärkeester enthalten, um diese erhöhte Feuchteempfindlichkeit zu kompensieren und darüber hinaus einen deutlichen Hydrophobierungseffekt zu erzielen.

Aufgabe der Erfindung ist es, die dargelegten Nachteile des Standes der Technik zu vermeiden und ein kostengünstiges Verfahren zur Herstellung von Formteilen aus Stärkeschaumstoff vorzuschlagen, welches es gestattet, aus Stärken, Stärkeacetat und gegebenenfalls Füllstoffen und/oder Zuschlagstoffen unter alleiniger Verwendung von Wasserdampf als Treibmittel stabile, kompostierbare Stärkeschaumstoffteile mit erhöhter Feuchtebeständigkeit herzustellen.

Die Aufgabe wird entsprechend dem Verfahren nach Anspruch 1 gelöst, wobei eine wäßrige, 5 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 7 bis 30 Gew.-% gefälltes und gewaschenes, jedoch nicht zwischengetrocknetes Stärkeacetat mit Substitutionsgraden von DS = 1,7 bis DS = 2,95 enthaltende Suspension mit nativen, chemisch oder physikalisch modifizierten Stärken und gegebenenfalls mit organischen oder anorganischen Füllstoffen und/oder Zuschlagstoffen zu einer knetbaren bis zähfließenden Mischung mit einem Feuchtegehalt zwischen 20 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 25 bis 60 Gew.-% vermischt wird und diese bei Temperaturen zwischen 120 bis 220°C, vorzugsweise zwischen 160 bis 200°C unter Druckbelastung verschäumt wird.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß bei Verwendung einer Suspension aus nicht zwischengetrocknetem Stärkeacetat die Verschäumung in zwei Phasen verläuft, wobei in der ersten Phase bei gleichzeitiger Einwirkung von Preßdrücken zwischen 0,2 bis 50 kp/cm², vorzugsweise zwischen 2,5 bis 35 kp/cm² und Temperaturen zwischen 120 bis 220°C, vorzugsweise zwischen 160 bis 200°C auf die feuchte Mischung vor Beginn der eigentlichen Verschäumung aus der Stärkeacetaphase sofort ein erheblicher Teil der darin enthaltenen Feuchte abgegeben wird und sich dabei die feinverteilte hydrophobere Stärkeacetatphase auf der Oberfläche der Stärketeilchen und auf der Oberfläche der Füllstoffkomponenten in einer kompakten aber expandierfähigen Form abscheidet. Entscheidend bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, daß das in der Mischung eingesetzte Stärkeacetat während seines Herstellungsprozesses nach einer Behandlung mit Wasser nicht zwischengetrocknet wird und in seinem vorliegenden Feuchtezustand zu einer homogenen Mischung verarbeitet wird.

In der zweiten Phase erfolgt durch Verdampfen des in der Mischung enthaltenen Wassers die Verschäumung der nativen und/oder modifizierten Stärke und des vorkompaktierten Stärkeacetates, wobei ein homogener und stabiler Schaumformkörper entsteht, welcher aufgrund der hohen Flächenbedeckung durch das hydrophobere Stärkeacetat eine gute Feuchteresistenz aufweist.

Das Stärkeacetat ist insbesondere aus Mais-, Weizen-, Kartoffel-, Reis-, Erbsen- oder Tapiocastärke mit Amyloseanteilen zwischen 0 bis 90% hergestellt und besitzt vorzugsweise einen Substitutionsgrad von DS = 1,8 bis DS = 2,65. Als Stärkekomponekte finden ebenfalls beispielsweise Mais-, Weizen-, Kartoffel-, Reis-, Erbsen- oder Tapiocastärken mit Amylosegehalten zwischen 0 bis 90% Verwendung.

Als organische Füllstoffe können gegebenenfalls Holzmehl, Sägespäne, Hanffasern, Cellulosefasern, Schilfgras, Jute oder Chitin zugesetzt werden, wobei anorganische Füllstoffe beispielsweise Talkum, Kreide, Ton, Kieselgur oder Kieselgel sein können. Als Zuschlagstoffe können beispielsweise Farben, Aromen oder pharmazeutische Wirkstoffe Verwendung finden.

Das Ausschäumen der Mischung unter Druckbelastung

und Temperatur erfolgt zum Beispiel in einer beheizbaren Formpresse bei einer diskontinuierlichen Verarbeitung oder beispielsweise in einem Extruder bei einem kontinuierlichen Verarbeitungsprozeß.

Die auf diese Weise erhaltenen Stärkeschaumstoffteile enthalten zwischen 5 und 40 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 30 Gew.-% Stärkeacetat.

Die erfindungsgemäß dargestellten Stärkeschaumstoffteile wiesen nach 10- bis 60minütigem Tauchen in Wasser bei Raumtemperatur eine praktisch unveränderte mechanische Festigkeiten auf, während ohne Stärkeacetatzusatz hergestellte Vergleichsproben bereits nach 2minütiger Feuchteinwirkung deutliche Quell- und Auflösungseffekte zeigten.

Ein vergleichbar hoher Hydrophobierungseffekt wie bei der erfindungsgemäßen Lösung konnte bei Verwendung von bereits getrockneten und resuspendierten Stärkeacetaten in der Mischung nicht gefunden werden. Selbst nach einer drei- bis vierstündiger Quellung bereits getrockneter, resuspendierter Stärkeacetate in Wasser konnte die erste Stufe des Abscheidens der feinverteilten Stärkeacetatphase auf den Stärke- oder Füllstoffteilchen unter Wasserabgabe nicht nachgewiesen werden und zum Erreichen vergleichbarer Hydrophobierungseffekte sind 20-30% höhere Einsatzmengen an getrocknetem und resuspendiertem Stärkeacetat erforderlich.

Die Erfindung soll anhand der folgenden Beispiele näher erläutert werden.

Beispiel 1

1380 g High-Amylose-Maisstärke (12,3% Feuchte, 70-85% Amylose)
300 g Eisessig
950 g Essigsäureanhydrid

werden in einem 30-l-Rührreaktor mit Rückflußkühler auf 120°C erhitzt und 30 min auf dieser Temperatur gehalten. Danach werden über einen Zeitraum von 15 min weitere 1.900 g Essigsäureanhydrid und 2.000 g Eisessig zudosiert. Das Reaktionsgemisch wird über 6 h unter kräftigem Rühren am Rückfluß gehalten.

Nach Abkühlung auf 90°C werden über 5 min in die klare Stärkeacetatlösung unter sehr starkem Rühren 17 l Wasser zudosiert, das danach deutlich getrübe Reaktionsgemisch wird unter starkem Rühren in 8 l Wasser gefällt.

Die durch Sedimentation und Dekantieren auf 6% Stärkeacetatgehalt vorkonzentrierte Fällsuspension wird über eine Drucknutsche mit 3,5 bar filtriert, der Filterkuchen fünfmal mit je 2 l destilliertem Wasser aufgerührt und wieder mit 3,5 bar filtriert. Das so dargestellte Stärkeacetat besitzt einen Substitutionsgrad von DS = 2,3. Der feuchte Filterkuchen wird unter Wasserrzugabe durch Rühren mit einem Ultra-Turrax bei etwa 10 000 U/min resuspendiert, wobei der Feststoffgehalt der Suspension auf 18% eingestellt wird.

25 g dieser Stärkeacetatsuspension werden in einem Knetter mit 4,75 g Cellulosefasern, 0,25 g Salicylsäure, 22,5 g Kartoffelstärke und 2,5 g Kreide intensiv geknetet. Die so homogenisierte Mischung wird in einer auf 180°C temperierten Plattenpresse bei einem Preßdruck von 35 kp/cm² und einer eingestellten Schichtstärke von 2,5 mm über 90 Sekunden verschäumt.

Die so dargestellte 2,5 mm starke, etwa 10% Stärkeacetat enthaltende Stärkeschaumstoffplatte zeigte nach 20minütiger Einwirkung von Wasser bei Raumtemperatur keine Veränderungen der mechanischen Festigkeit.

Beispiel 2

1380 g Weizenstärke (13% Feuchte)
500 g Eisessig
1020 g Essigsäureanhydrid

werden in einem 10-l-Rührreaktor mit Rückflußkühler auf 120°C erhitzt und 30 min auf dieser Temperatur gehalten. Danach werden über einen Zeitraum von 15 min 2150 g Essigsäureanhydrid zudosiert. Das Reaktionsgemisch wird über 10 h unter kräftigem Rühren am Rückfluß gehalten, danach wird mit 3000 g Eisessig verdünnt.

Nach Abkühlung auf 90°C wird die klare Stärkeacetatlösung über eine Mischdüse mit der fünffachen Menge Wasser vermischt. Das danach stark getrübe Reaktionsgemisch wird unter leichtem Rühren in 60 l Wasser gefällt.

Die Fällsuspension wird über eine Stülpfilterzentrifuge filtriert, der Filterkuchen fünfmal mit je 2 l destilliertem Wasser gewaschen und wieder filtriert.

Das so dargestellte Stärkeacetat besitzt einen Substitutionsgrad von DS = 2,65. 25 g des etwa 30% Stärkeacetat enthaltenden feuchten Filterkuchens werden in einem Knetter mit 5 g Holzmehl, 0,05 g Vanillin, 34,95 g hochamylosehaltiger Erbsenstärke und 5 g Talkum intensiv geknetet. Die so homogenisierte Mischung wird in einer auf 200°C temperierten Plattenpresse bei einem Preßdruck von 10 kp/cm² und einer eingestellten Schichtstärke von 2,5 mm über 90 Sekunden verschäumt. Die so dargestellte 2,5 mm starke, etwa 13% Stärkeacetat enthaltende Stärkeschaumstoffplatte zeigte nach 45minütiger Einwirkung von Wasser bei Raumtemperatur keine Veränderungen der mechanischen Festigkeit.

Beispiel 3

1380 g Maisstärke (13% Feuchte)
500 g Eisessig
1020 g Essigsäureanhydrid

werden in einem 10-l-Rührreaktor mit Rückflußkühler auf 120°C erhitzt und 30 min auf dieser Temperatur gehalten. Danach werden über einen Zeitraum von 15 min 1360 g Essigsäureanhydrid zudosiert. Das Reaktionsgemisch wird über 6 h unter kräftigem Rühren am Rückfluß gehalten, danach wird mit 2000 g Eisessig verdünnt.

Nach Abkühlung auf 90°C wird die klare Stärkeacetatlösung über eine Mischdüse mit der fünffachen Menge Wasser vermischt. Das danach stark getrübe Reaktionsgemisch wird unter leichtem Rühren in 50 l Wasser gefällt.

Die Fällsuspension wird über eine Stülpfilterzentrifuge filtriert, der Filterkuchen wird fünfmal mit je 2 l destilliertem Wasser gewaschen und wieder filtriert.

Das so dargestellte Stärkeacetat besitzt einen Substitutionsgrad von DS = 1,80. Die etwa 10% Stärkeacetat enthaltende zähflüssige Suspension wird durch Rühren mit einem Ultra-Turrax bei etwa 10 000 U/min homogenisiert.

50 g dieser Suspension werden in einem Knetter mit 25 g Weizenstärke, 2,5 g Hanffasern, 2,45 g Kieselgur und 0,05 g Kurkumin intensiv geknetet, die so homogenisierte Mischung wird in einer auf 160°C temperierten Plattenpresse bei einem Preßdruck von 15 kp/cm² und einer eingestellten Schichtstärke von 2,5 mm über 180 Sekunden verschäumt.

Die so dargestellte 2,5 mm starke, etwa 12,5% Stärkeacetat enthaltende Stärkeschaumstoffplatte zeigte nach 10minütiger Einwirkung von Wasser bei Raumtemperatur keine Veränderungen der mechanischen Festigkeit.

Beispiel 4

1380 g Kartoffelstärke (18% Feuchte)
 500 g Eisessig
 1400 g Essigsäureanhydrid

5

werden in einem 10-l-Rührreaktor mit Rückflußkühler auf 120°C erhitzt und 30 min auf dieser Temperatur gehalten. Danach werden über einen Zeitraum von 15 min 2100 g Essigsäureanhydrid zudosiert. Das Reaktionsgemisch wird über 12 h unter kräftigem Rühren am Rückfluß gehalten, danach wird mit 3000 g Eisessig verdünnt.

Nach Abkühlung auf 90°C wird die klare Stärkeacetatlösung über eine Mischdüse mit der fünffachen Menge Wasser vermischt. Das danach stark getriebte Reaktionsgemisch wird unter leichtem Rühren in 60 l Wasser gefällt.

Die Fällsuspension wird über eine Stülpfilterzentrifuge filtriert, der Filterkuchen fünfmal mit je 2 l destilliertem Wasser gewaschen und wieder filtriert.

Das so dargestellte Stärkeacetat besitzt einen Substitutionsgrad von DS = 2,60. 50 g des etwa 30% Stärkeacetat enthaltenden Filterkuchens werden in einem Knetter mit 5 g Jutefasern, 5 g Chitinpulver, 0,10 g Sorbinsäure und 22,9 g Reisstärke intensiv geknetet, die so homogenisierte Mischung wird in einer auf 190°C temperierten Plattenpresse bei einem Preßdruck von 2,5 kp/cm² und einer eingestellten Schichtstärke von 2,5 mm über 120 Sekunden verschäumt.

Die so dargestellte 2,5 mm starke, etwa 30% Stärkeacetat enthaltende Stärkeschaumstoffplatte zeigte nach 60minütiger Einwirkung von Wasser bei Raumtemperatur keine Veränderungen der mechanischen Festigkeit.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von kompostierbaren Stärkeschaumstoffteilen mit erhöhter Feuchtebeständigkeit unter Verwendung einer Mischung aus einer nativen oder chemisch oder physikalisch modifizierten Stärke und Stärkeacetat mit einem Substitutionsgrad zwischen DS = 1,8 und DS = 2,65 und Wasserdampf als Treibmittel, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine homogene Mischung aus Stärke einer wäßrigen, 5 bis 35 Gew.-% gefälltes, gewaschenes und nicht zwischengetrocknetes Stärkeacetat enthaltenden Suspension und gegebenenfalls von Zuschlagstoffen und/oder Füllstoffen bei einer Temperatur zwischen 120 bis 220°C und bei einem Druck von 0,2 bis 50 kp/cm² zu Stärkeschaumstoffteilen verschäumt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die homogene Mischung zwischen 20 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 25 bis 60 Gew.-% Wasser aufweist.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Stärkeacetat beispielsweise auf Mais-, Weizen-, Kartoffel-, Reis-, Erbsen- oder Tapiocastärken mit Amylosegehalten zwischen 0 bis 90% oder deren Mischungen basiert.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Stärkekomponente beispielsweise auf Mais-, Weizen-, Kartoffel-, Reis-, Erbsen- oder Tapiocastärken mit Amylosegehalten zwischen 0 bis 90% oder deren Mischungen basiert.
5. Verfahren nach den Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Stärkeschaumstoffteile 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-% Stärkeacetat enthalten.
6. Verfahren nach dem Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Zuschlagstoffe, Farben, Aromen oder

pharmazeutische Wirkstoffe, die organischen Füllstoffe beispielsweise Holzmehl, Hanffasern, Jute oder Chitin und die anorganischen Füllstoffe beispielsweise Talkum, Kreide, Ton, Kieselgur oder Kieselgel sind.

DE 198 49 185

(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

013158310

WPI Acc No: 2000-330183/ 200029

Compostable foamed starch articles, useful e.g. for packaging, containing starch acetate as hydrophobizing agent to improve moisture resistance

Patent Assignee: BUNA SOW LEUNA OLEFINVERBUND GMBH (BUNA)

Inventor: KAKUSCHKE R; MIKOLAJCZYK L; RAPTHEL I; STOYE H; WAGNER B

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
-----------	------	------	-------------	------	------	------

DE 19849185	A1	20000427	DE 1049185	A	19981026	200029 B
-------------	----	----------	------------	---	----------	----------

DE 19849185	C2	20000817	DE 1049185	A	19981026	200040
-------------	----	----------	------------	---	----------	--------

Priority Applications (No Type Date): DE 1049185 A 19981026

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

DE 19849185	A1	4	C08L-003/02		
-------------	----	---	-------------	--	--

DE 19849185	C2		C08L-003/02		
-------------	----	--	-------------	--	--

Abstract (Basic): **DE 19849185 A1**

NOVELTY - Preparation of compostable starch foam articles, using a mixture of starch (native, or chemically or physically modified) (I) and starch acetate (degree of substitution 1.8-2.65) (II) plus steam as blowing agent, involves foaming a homogeneous mixture of (I) and an aqueous suspension containing 5-35 wt. % (II) (precipitated and washed, with no intermediate drying) and optionally additives and/or fillers, at 120-220 degrees C and 0.2-50 kp/cm².

USE - The articles are useful for packaging of additives, colorants, flavorants or pharmaceutical agents. (claimed).

ADVANTAGE - The articles have improved moisture resistance (claimed), due to the hydrophobizing effect of (II). Typically they show no reduction in mechanical strength on immersion in water at room temperature for 10-60 minutes, whereas comparative articles without the starch acetate show marked swelling and dissolution even after 2 minutes. This effect is not obtained if (II) is subjected to intermediate drying. The process is inexpensive, and the articles are stable and remain compostable.

pp; 4 DwgNo 0/0

Derwent Class: A11; A92; B07

International Patent Class (Main): C08L-003/02

International Patent Class (Additional): C08J-009/00